

PAT-NO: JP02000269020A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000269020 A

TITLE: FERRITE CORE AND PRODUCTION THEREOF

PUBN-DATE: September 29, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KINOSHITA, KOJI	N/A
TAKAHASHI, HIROYASU	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TDK CORP	N/A

APPL-NO: JP11076449

APPL-DATE: March 19, 1999

INT-CL (IPC): H01F001/34, C01G049/00 , C04B035/622

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce core loss while enhancing initial permeability and saturation magnetic flux density by employing a material containing tetrazinc manganese dioxide partially or entirely as the material of

manganese and zinc.

SOLUTION: In the forming process of ferrite containing zinc and manganese, a material containing  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  is employed partially or entirely as the material of manganese and zinc. When the  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$  reacts on the main material of ferrite, i.e.,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , uniform dispersibility of metallic atoms is enhanced through evaporation and diffusion and the magnetic loss of a ferrite core is improved. A manganese zinc based ferrite core thus obtained is a so-called general purpose ferrite core principally containing iron oxide, zinc oxide and manganese oxide by 51.0-55.0 mol.%, 5.0-25.0 mol.% and 20.0-40.0 mol.%, respectively, expressed in terms of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  and  $\text{MnO}$ .

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-269020

(P2000-269020A)

(43) 公開日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 F 1/34		H 0 1 F 1/34	B 4 G 0 0 2
C 0 1 G 49/00		C 0 1 G 49/00	B 4 G 0 1 8
C 0 4 B 35/622		C 0 4 B 35/26	A 5 E 0 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-76449	(71) 出願人	000003067 ティーディーケー株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成11年3月19日 (1999.3.19)	(72) 発明者	木下 幸治 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(72) 発明者	高橋 弘泰 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内
		(74) 代理人	100082865 弁理士 石井 陽一
		Fターム (参考)	4G002 AA07 AE02 4G018 AA21 AA25 AC02 5E041 AB02 CA02

(54) 【発明の名称】 フェライト磁心の製造法およびフェライト磁心

(57) 【要約】

【課題】 磁気損失を低減し、初透磁率、および高飽和磁束密度の上昇の効果もあり、各種磁気応用製品に使われる有用な電子部品、材料として優れた効果を示すフェライト磁心を実現することである。また、前記フェライト磁心を製造設備を変更することなく製造可能で、工業的に有利な製造法を実現する。

【解決手段】 マンガンと亜鉛の原料の一部または全部に、 $ZnMn_2O_4$ を含有する原料を用いるフェライト磁心の製造方法とした。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 マンガンと亜鉛の原料の一部または全部に、

$ZnMn_2O_4$ を含有する原料を用いるフェライト磁心の製造方法。

【請求項2】 請求項1の製造方法により得られたフェライト磁心。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ソフトフェライト磁心のなかで、その成分としてマンガンと亜鉛の両方を含むソフトフェライト磁心の性能の改善に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フェライトは、酸化物磁性材料のひとつであり、高周波用のトランス、コイル、ヨークなどの磁性部品の磁心としてテレビジョン受信機やパーソナルコンピュータを始めとする多くの電子機器に広く使用されている。フェライト磁心には、スピネル型と六方晶型があるが本発明はスピネル型のフェライト磁心に関わるものである。スピネル型フェライトは、主として一種または二種以上の二価の金属原子と、三価の鉄または三価の鉄および三価のマンガンを、酸素から成り立つ焼結体である。

【0003】マンガンと亜鉛を含むフェライト磁心の一般的な原料は、酸化鉄、酸化亜鉛と、酸化マンガンのいは炭酸マンガンのいは水酸化マンガンのであり、それ以外の成分が含まれる場合は、単独あるいは複数の、金属の酸化物あるいは水酸化物あるいは炭酸塩で構成される。

【0004】フェライト磁心は、上に示した原料を所定の比率になるように秤量し混合した後、原料中に含まれる不必要な水や炭酸ガスを排除することと化学反応を起こさせ金属原子の均一な分散をさせることを目的に1000℃程度で仮焼きし、所定の粉体になるよう粉砕し結着剤とともに金型に入れ磁心形状に成形した後、仮焼き温度以上で焼成するのが一般的な製造方法である。

【0005】フェライト磁心の性能には多種あるが、磁心損失は、高周波で使用された場合、トランス、コイル、ヨークなどの磁性部品の発熱を招き、部品の使用定格を決定づける一つの大きな要因である。フェライト磁心の開発、改良の一つの大きな目的は、この磁心損失を低減し磁性部品としての効率を改善することである。

【0006】前記磁心損失を劣化させる要因はいくつもあるが、フェライト磁心の主成分である金属原子の不均一な分散も大きな要因である。金属原子の均一分散性に影響を及ぼす原因には、原料、混合条件、仮焼条件、および粉砕条件がある。

【0007】分散性をよくするためには、原料はそれぞれが凝集しない範囲で粒子が細かいことが望ましく、混合は原料粒子の凝集を解き、密混合することがよい。仮

焼きは金属原子の拡散によって化学反応を起こさせる処理であるため、なるべく高い温度で十分な反応時間を確保するのがよい。粉砕は更に均一分散性を増すための操作であり、細かければ細かいほどよい。しかしながら、実際には、細かい粒子の原料は一般に高価であり工業的に利用するには限界がある。混合では原料の比重や浮力の違いが均一分散を妨げる要因になっている。仮焼きでは、その後の粉砕しやすさを考慮する必要があることと、経済的な理由により未反応部分を残した条件を適応せざるを得ない。粉砕には、その後の焼成においてフェライト磁心の性能を決定づける微細構造を決定させる重要な意味があり制限を受けることと微粉の粉末成形が困難であることから、微細化による均一分散には限界がある。

【0008】このような意味で、従来はそれぞれの条件において、ある制限の中で均衡をとり、均一分散性の向上がなされてきている。結果として、均一分散は理想的なところまで到達していなかった。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、磁心損失を低減し、初透磁率、および飽和磁束密度の上昇の効果もあり、各種磁気応用製品に使われる有用な電子部品、材料として優れた効果を示すフェライト磁心を実現することである。また、前記フェライト磁心を製造設備を変更することなく製造可能で、工業的に有利な製造法を実現することである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

(1) マンガンと亜鉛の原料の一部または全部に、 $ZnMn_2O_4$ を含有する原料を用いるフェライト磁心の製造方法。

(2) 上記(1)の製造方法により得られたフェライト磁心。

## 【0011】

【作用】仮焼きは固相反応と解釈されるが、物質の移動は粒子内での自己拡散あるいは相互拡散によって行われるため、一定条件内で反応率を上げ均一分散性を向上させるためには拡散距離を短くすることが望ましい。そのためには粒子が細かく単位体積での異なった物質との接触点の数が多いことが有利となる。二つの物質が拡散し反応して行く場合、一つの物質の細かい粒子の表面がもう一つの気相、液相または気相からなる物質で取り囲まれている状態が、上で述べた接触点の数としては無限大であり、もっとも有利であると考えられる。このような状態を反応過程で作り出すにはいくつかの方策があるが、物質間で反応が起きる温度帯域、またはそれより低い温度で一つの物質が蒸発し、もう一つの物質の粒子の表面に気相として存在させるか、固相として凝縮させることによって作り出すことができる。

【0012】フェライト磁心の原料である酸化鉄、酸化マンガン、炭酸マンガン、水酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛のなかでは、酸化亜鉛のみが上で述べた温度帯域で蒸発する性質を持っている。その結果として、原料粒子の大きさに少々問題があっても、混合の程度が不十分であっても、仮焼き後において亜鉛の分散に問題のある場合は少ない。

【0013】このように、単一種類の原料では1000℃以下で蒸発するものは酸化亜鉛以外ないが、2種類以上の金属元素からなる化合物の中で酸化亜鉛と類似の挙動を示す化合物があれば、均一性を改善する手段となる。

【0014】 $ZnMn_2O_4$ が酸化亜鉛と類似の挙動を示すことが見いだされ、 $ZnMn_2O_4$ を亜鉛及びマンガンの原料の少なくとも一部として使用することで、原料中の亜鉛と $ZnMn_2O_4$ のマンガンは、仮焼き工程において、蒸発し酸化鉄を始めとする他の原料粒子の表面に存在し、均一性を向上するための最も理想的な構造をとる。その結果、仮焼き後の粉体は金属原子の均一分散性が向上し、この材料で作られたフェライト磁心の磁心損失が改善される。

【0015】本発明によれば、従来技術の項で説明した混合条件、仮焼条件、粉碎条件を変更することなく工業的な制限内で、磁心損失を改善できる利点がある。

【0016】なお、特願平7-259381号、同7-259382号等にはマンガンを亜鉛の酸化物の混合物をフェライト製造に用いる旨が開示されているが、 $ZnMn_2O_4$ を用いる点についてはなにも開示されていない。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、亜鉛とマンガンを含むフェライトの形成過程において、マンガンを亜鉛の原料の一部または全部に、 $ZnMn_2O_4$ を含有する原料を用いる。 $ZnMn_2O_4$ がフェライトの主原料である $Fe_2O_3$ と反応する場合に、蒸発拡散し反応することにより、金属原子の均一分散性を増し、結果としてフェライト磁心の磁気損失を改善することができる。

【0018】このような方法により得られる本発明のマンガニア鉛系フェライトコアは、いわゆる汎用のフェライトコアであり、主成分として酸化鉄、酸化亜鉛および酸化マンガンを、それぞれ $Fe_2O_3$ 、 $ZnO$ および $MnO$ 換算で、

$Fe_2O_3$ : 51.0~55.0mol%,

$ZnO$ : 5.0~25.0mol%,

$MnO$ : 20.0~40.0mol%,

含有する。

【0019】また、前記主成分に加えて添加物として、Si, Ca, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Sn等の1種または2種以上を、総計3

重量%以下含有していてもよい。これら添加物は酸化物の形で添加しても良い。これら含有させることにより、焼結性やフェライトコアの電気的特性等をコントロールすることができる。また、Pは70 ppm以下に規制することが好ましい。

【0020】次に、本発明のマンガニア鉛系フェライトコアの製造方法について説明する。

【0021】主成分の材料として、酸化鉄、酸化マンガンを、酸化亜鉛のうち、酸化亜鉛と酸化マンガンの原料の一部または全部に $ZnMn_2O_4$ を用いる。酸化鉄と酸化亜鉛および酸化マンガンの比率は、最終組成が上記の範囲となるように、例えばボールミル等を用いて混合すればよいが、酸化亜鉛、酸化マンガンの一部に $ZnMn_2O_4$ を使用する場合、酸化亜鉛および酸化マンガンの原料全体の30重量%以上、好ましくは50重量%以上 $ZnMn_2O_4$ を使用することが好ましい。 $ZnMn_2O_4$ の使用量が30重量%以下だと本発明の効果が得られないことがある。原料粉末の平均粒径は、通常用いられる粒径のものでよく、例えば0.5~10 $\mu m$ の範囲が好ましい。特に、 $ZnMn_2O_4$ 粉末の平均粒径は1.0~50 $\mu m$ の範囲が好ましい。平均粒径は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより求められる。また、 $ZnMn_2O_4$ の存在はX線回折から確認できる。なお、 $ZnMn_2O_4$ は通常化学量論組成で存在するが、この組成から多少偏倚していてもよい。その他、 $MnO$ 、 $Mn_3O_4$ 、 $ZnO$ 、 $ZnFe_2O_4$ 等を使用してもよい。

【0022】原料粉末を混合した後、その混合粉末を750~1100℃にて0.5~3時間仮焼成を行う。このような仮焼粉は、一次粒子の平均粒径が1.0~5.0 $\mu m$ 、特に1.5~2.5 $\mu m$ の範囲であることが好ましい。

【0023】この仮焼き粉末に、必要によりSi, Ca, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Sn等の添加物を酸化物の形で加えてもよい。得られた粉末をボールミル等を用いて粉碎する。粉碎により得られる粉体の平均粒径は、0.7~2.0 $\mu m$ 、特に1.2~1.5 $\mu m$ の範囲が好ましい。得られた粉体にポリビニールアルコール(PVA)、ポリエチレングリコール(PEG)、アクリル、セルロース等のバインダ溶液を加え混合し、スプレードライヤー等により造粒する。得られた造粒物を、通常1~2t/cm<sup>2</sup>の圧力で、所望の形状に加圧成型し、焼成をおこなう。焼成は大気中で昇温する。昇温後、好ましくは1250~1400℃で、 $O_2$ 量1.0~21%程度で安定を行い、最終目標生成物を生成した後は大気、窒素等の不活性ガス中で生成物の構造、価数等を変化させずに室温まで冷却する。

【0024】得られたフェライト中の粒子のグレインサイズは5~30 $\mu m$ 、特に10~20 $\mu m$ の範囲が好ましい。

【0025】

【実施例】以下に実験例、実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

(実験例1)  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ の蒸発を確認するために、以下の実験を行った。

【0026】下記の実施例1で用いた酸化鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )と $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ にそれぞれバインダーとしてPVAを混ぜ、金型に入れ外形25mm、高さ15mmの円盤を成形した。アルミナのセッター1の上に $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ の円盤2を置き、その上に外形0.5mmの白金線3を3本置き、その上に酸化鉄の円盤4を重ねた。このような組み合わせのセットを3セット用意した。白金線3を置いた意味は、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ と酸化鉄の円盤2、4が直接接触しないようにするためである。この状態を図1に示す。これらをそれぞれ800℃、900℃、1000℃で1時間焼成した。研削加工により、酸化鉄の円盤を2つの半円板にした。X線マイクロアナライザーを用いて、酸化鉄半円盤の研削面で、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ の円盤と向かい合った側の表面から、Mnの濃度勾配を測定した。その結果を図2に示す。この図より明らかなように、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 中のMnは、白金線により作られた空隙を通して、酸化鉄中に拡散している。これは、蒸発による気\*

\*相を介した固相反応といえる。

【0027】(実施例1~2)及び(比較例1)原料として平均粒子径が0.72 $\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、5.4 $\mu\text{m}$ の $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、0.9 $\mu\text{m}$ の $\text{ZnO}$ 、及び5.5 $\mu\text{m}$ の $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ を準備した。

【0028】上記原料粉末を、最終的な組成が同じになるように表1の通りに秤量し、ボールミルで1時間混合した(参考として基本組成を示す)。乾燥後、1000℃1時間の仮焼きを行い、平均粒子径が1.2 $\mu\text{m}$ になるまでボールミルで粉砕した。このとき、添加物として $\text{CaCO}_3$ を400ppm、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を200ppm、及び $\text{V}_2\text{O}_5$ を360ppm添加した。再び乾燥後、PVAをバインダーとして添加した粉体を、外径25mm、内径15mm、高さ5mmのリング状に、金型を用いて粉末成形した。この成形体を、1350℃、3時間で焼成を行い、リング状のフェライト磁心を得た。このリング磁心について初透磁率、飽和磁束密度、磁心損失を測定した。磁心損失は100℃、100kHz、200mTで測定した。結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

表 1

酸化物 (mol%)	基本組成 (mol%)	実施例1 (mol%)	実施例2 (mol%)	比較例1 (mol%)
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	53.00	77.19	73.11	69.43
$\text{MnO}$	35.50	—	—	—
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	—	6.06	11.03	15.50
$\text{ZnO}$	11.50	0	7.93	15.07
$\text{ZnMn}_2\text{O}_4$	—	16.75	7.93	—

【0030】

※ ※【表2】

表 2

	初期透磁率	飽和磁束密度 (mT)	磁心損失 (kW/m <sup>3</sup> )
比較例1	2400	490	410
実施例1	2600	500	320
実施例2	2450	511	370

【0031】表2から明らかなように、本発明のフェライト磁心は初期透磁率、飽和磁束密度、磁心損失のいずれの特性においても、比較例に対して優れた値を示している。

【0032】(実施例3)および(比較例2)

★原料として平均粒子径が0.72 $\mu\text{m}$ の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、5.4 $\mu\text{m}$ の $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、0.9 $\mu\text{m}$ の $\text{ZnO}$ 、1.8 $\mu\text{m}$ の水酸化マグネシウムおよび5.5 $\mu\text{m}$ の $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ を準備した。

★50 【0033】最終的な組成が同じになるように表3の通

りに秤量し、ボールミルで1時間混合した。乾燥後、1000℃1時間の仮焼きを行い、平均粒子径が1.2 $\mu$ mになるまでボールミルで粉砕した。このとき、添加物としてSiO<sub>2</sub>を0.2wt%、およびCaCO<sub>3</sub>を0.3wt%添加した。再び乾燥後、PVAをバインダーとして添加した粉体を、外径25mm、内径15mm、高さ5mmのリング状に、金型を用いて粉末成形した。この成形体

\*を、1350℃、3時間で焼成を行い、リング状のフェライト磁心を得た。このリング磁心について初透磁率、飽和磁束密度、磁心損失を測定した。磁心損失は100℃、32kHz、100mTで測定した。結果を表4に示す。

【0034】

【表3】

3

酸化物 (mol%)	基本組成 (mol%)	実施例1 (mol%)	比較例1 (mol%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.00	48.83	47.86
MnO	5.80	—	—
Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	—	2.01
MgO	30.40	32.27	31.62
ZnO	17.80	15.82	18.51
ZnMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	—	3.08	—

【0035】

※ ※【表4】

表

4

	初期透磁率	飽和磁束密度 (mT)	磁心損失 (kW/m <sup>3</sup> )
比較例1	380	250	180
実施例3	400	255	140

【0036】表4から明らかなように、本発明のフェライト磁心は初期透磁率、飽和磁束密度、磁心損失のいずれの特性においても、比較例に対して優れた値を示している。

【0037】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、磁心損失の低減ばかりでなく、初透磁率、および飽和磁束密度の上昇の効果もあり、各種磁気応用製品に使われる有用な電子部品、材料として優れた効果を示す。また、本発明の方法は、フェライト磁心の製造設備を変更することなく実現可能であり、工業的に有利な方法である。★

★【図面の簡単な説明】

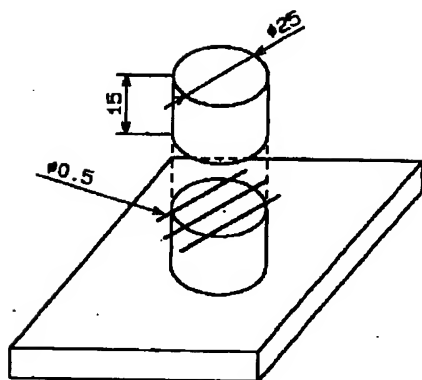
【図1】本発明の実験例の様子を示した外観斜視図である。

【図2】実施例4の3つのサンプルのMnの濃度勾配を示すグラフ図である。

【符号の説明】

- 1 アルミナセッター
- 2 ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の円盤
- 3 白金線
- 4 酸化鉄の円盤

【図1】



【図2】

